

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/701585

EAKU

PCT/JP99/03002

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

04.06.99	
REC'D 27 JUL 1999	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1998年 7月14日

出 願 番 号
Application Number:

平成10年特許願第198288号

出 願 人
Applicant (s):

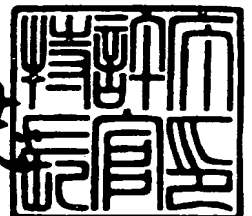
出光興産株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 6月24日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3044978

【書類名】 特許願

【整理番号】 N98-0076

【提出日】 平成10年 7月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 03/34

【発明の名称】 オートサーマルリフォーミング触媒および水素または合成ガスの製造方法

【請求項の数】 16

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

 【氏名】 福永 哲也

【特許出願人】

 【識別番号】 000183646

 【氏名又は名称】 出光興産株式会社

 【代表者】 出光 昭

【代理人】

 【識別番号】 100081765

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 東平 正道

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 032517

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9201725

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オートサーマルリフォーミング触媒および水素または合成ガスの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ルテニウムを担持したジルコニア担体からなるオートサーマルリフォーミング触媒。

【請求項 2】 ジルコニウムおよびルテニウムを担持した無機酸化物担体からなるオートサーマルリフォーミング触媒。

【請求項 3】 ルテニウム含有量が 0.05～20 重量%の範囲にある請求項 1 または 2 記載のオートサーマルリフォーミング触媒。

【請求項 4】 触媒中にさらに、コバルトおよび／またはマグネシウムを含む請求項 1～3 のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒。

【請求項 5】 コバルト含有量がコバルト／ルテニウムの原子比で 0.01～30 の範囲にある請求項 4 記載のオートサーマルリフォーミング触媒。

【請求項 6】 マグネシウム含有量が MgO に換算して 0.5～20 重量%の範囲にある請求項 4 または 5 記載のオートサーマルリフォーミング触媒。

【請求項 7】 無機酸化物担体がアルミナである請求項 2～6 のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒。

【請求項 8】 担体成分であるアルミナが α アルミナまたは γ アルミナである請求項 7 記載のオートサーマルリフォーミング触媒。

【請求項 9】 ジルコニウム含有量が ZrO_2 に換算して 0.05～20 重量%の範囲である請求項 2～8 のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒。

【請求項 10】 ジルコニア担体に、ルテニウムを含む溶液、ルテニウムおよびコバルトを含む溶液、またはルテニウム、コバルトおよびマグネシウムを含む溶液を付着させたのち乾燥、焼成する請求項 1 または請求項 3～6 のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒の製造方法。

【請求項 11】 無機酸化物担体に、ジルコニウムおよびルテニウムを含む溶液、ジルコニウム、ルテニウムおよびコバルトを含む溶液、またはジルコニウ

ム、ルテニウム、コバルトおよびマグネシウムを含む溶液を付着させたのち乾燥、焼成する請求項 2～9 のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒の製造方法。

【請求項 12】 請求項 1～9 のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒を用いた水素または合成ガスの製造方法。

【請求項 13】 水素または合成ガスの製造原料が炭化水素がである請求項 12 に記載の水素または合成ガスの製造方法。

【請求項 14】 炭化水素がメタン、液化石油ガス、ナフサ、灯油または軽油である請求項 13 に記載の水素または合成ガスの製造方法。

【請求項 15】 水素または合成ガスの製造原料がメタノール、エタノールまたはジメチルエーテルである請求項 12 に記載の水素または合成ガスの製造方法。

【請求項 16】 リフォーミングガスが酸素、スチームおよび炭酸ガスの混合ガスである請求項 12～15 のいずれかに記載の合成ガスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オートサーマルリフォーミングに用いる触媒に関する。さらに詳しくは、ルテニウム、ジルコニウム系のオートサーマルリフォーミング触媒とその製造方法、およびこれを用いた水素または合成ガスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

炭化水素等の有機化合物を改質して合成ガスや水素を製造する技術は各種知られている。とくにスチームを用いた炭化水素のスチームリフォーミングは多くの技術が実用化されている。これらは、ニッケル系の触媒を用いメタン、LPG、ナフサ等を原料として、主に水素製造やメタノール用の合成ガス製造に用いられている。

【0003】

アルミナ担体にジルコニウム、ルテニウム等の金属を担持した触媒を用いた炭

化水素のスチームリフォーミングについても研究がなされている（特開平08-196907，特開平09-029097，特開平09-029098）。

通常のスチームリフォーミングによる炭化水素の改質は、大きな吸熱反応を伴い工業的に実施する場合は外部からの熱の供給が技術的に問題であった。とくに工業的に用いられているニッケル系の触媒を用いた炭化水素のスチームリフォーミングにおいては、600℃～900℃の高温での反応である。たとえばメタンのスチームリフォーミングにおいては700℃前後の高温で49.3 kcal/molの吸熱反応を行わねばならない。このために、反応器や熱回収システムに各種の工夫がなされている。しかし、熱回収や設備の簡素化という点からは本質的な解決にはなっていない。

【0004】

一方、炭化水素の部分酸化により合成ガスや水素を製造する技術がある。重質炭化水素、たとえば減圧残油を高温で酸素により部分酸化して合成ガスや水素を製造する技術がすでに実用化されている。スチームリフォーミング並の温度で反応を進める技術として、研究レベルではジルコニア、ルテニウム系触媒を用いたメタンの部分酸化による合成ガスの製造方法が知られている（特開平05-221602）。これらの部分酸化法による炭化水素の改質は逆に酸化熱の除去が問題となる。反応の安定性および省エネルギーの観点からの検討が必要である。

【0005】

そこで、炭化水素等の合成ガス製造原料を、酸素で部分酸化すると同時にスチーム等のリフォーミングガスでリフォーミングすることにより、反応熱のバランスを取りながら合成ガスを製造する方法（オートサーマルリフォーミング）が検討されている。触媒としてニッケル系が主として検討されており、白金、パラジウムなども実験室的には実施されているが、触媒上へのコーク蓄積の問題等が指摘されている（Int. J. Hydrogen Energy Vol. 8, p 539-548, Hydrogen Energy Progress 4, vol. 1, p 33-45）。

【0006】

それ故、触媒上へのコーク蓄積の問題が比較的少ない原料であるメタンを対象

とした研究が主に行われている。反応そのもの以外に、熱のバランスを考えて反応器システム等の検討も進められている (Journal of Power Sources 61 (1996) p113-124, Hydrocarbon Processing, March 1994, p39-46, 特開平07-057756)。

【0007】

また、類似技術としては銅系触媒等を用いてメタノールを酸素およびスチームにより改質し、合成ガスを製造する研究も進められている (特開平06-256001, 特開平06-279001)。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記観点からなされたもので、下記の三つを目的としている。

本発明の第一の目的は、オートサーマルリフォーミング用の高性能の触媒を提供することにある。

本発明はまた、上記オートサーマルリフォーミング用の触媒を簡便に、実用的に製造する方法を提供することにある。

【0009】

本発明は、さらに上記触媒を用いてオートサーマルリフォーミングを行い水素または合成ガスを製造する方法を提供することをも目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ルテニウム-ジルコニウム系の触媒、すなわちルテニウム担持ジルコニア担体触媒またはルテニウム-ジルコニウム担持アルミナ担体触媒がオートサーマルリフォーミングに好適な触媒であることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、本発明の要旨は以下のとおりである。

〔1〕 ルテニウムを担持したジルコニア担体からなるオートサーマルリフォーミング触媒。

〔2〕 ジルコニウムおよびルテニウムを担持した無機酸化物担体からなるオートサーマルリフォーミング触媒。

【0012】

〔3〕 ルテニウム含有量が0.05～20重量%の範囲にある〔1〕または〔2〕記載のオートサーマルリフォーミング触媒。

〔4〕 触媒中にさらに、コバルトおよび／またはマグネシウムを含有する〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒。

〔5〕 コバルト含有量がコバルト／ルテニウムの原子比で0.01～30の範囲にある〔4〕記載のオートサーマルリフォーミング触媒。

【0013】

〔6〕 マグネシウム含有量がMgOに換算して0.5～20重量%の範囲にある〔4〕または〔5〕記載のオートサーマルリフォーミング触媒。

〔7〕 無機酸化物担体がアルミナである〔2〕～〔6〕のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒。

〔8〕 担体成分であるアルミナが α アルミナまたは γ アルミナである〔7〕記載のオートサーマルリフォーミング触媒。

【0014】

〔9〕 ジルコニウム含有量が ZrO_2 に換算して0.05～20重量%の範囲である〔2〕～〔8〕のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒。

〔10〕 ジルコニア担体に、ルテニウムを含む溶液、ルテニウムおよびコバルトを含む溶液、またはルテニウム、コバルトおよびマグネシウムを含む溶液を付着させたのち乾燥、焼成する〔1〕または〔3〕～〔6〕のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒の製造方法。

【0015】

〔11〕 無機酸化物担体に、ジルコニウムおよびルテニウムを含む溶液、ジルコニウム、ルテニウムおよびコバルトを含む溶液、またはジルコニウム、ルテニウム、コバルトおよびマグネシウムを含む溶液を付着させたのち乾燥、焼成する〔2〕～〔9〕のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒の製造

方法。

【0016】

〔12〕 〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のオートサーマルリフォーミング触媒を用いた水素または合成ガスの製造方法。

〔13〕 水素または合成ガスの製造原料が炭化水素がである〔12〕に記載の水素または合成ガスの製造方法。

〔14〕 炭化水素がメタン、液化石油ガス、ナフサ、灯油または軽油である〔13〕に記載の水素または合成ガスの製造方法。

【0017】

〔15〕 水素または合成ガスの製造原料がメタノール、エタノールまたはジメチルエーテルである〔12〕に記載の水素または合成ガスの製造方法。

〔16〕 リフォーミングガスが酸素、スチームおよび炭酸ガスの混合ガスである〔12〕～〔15〕のいずれかに記載の合成ガスの製造方法。

【0018】

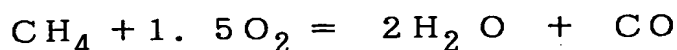
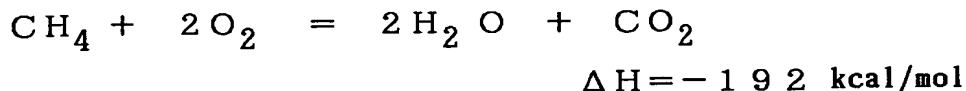
【発明の実施の形態】

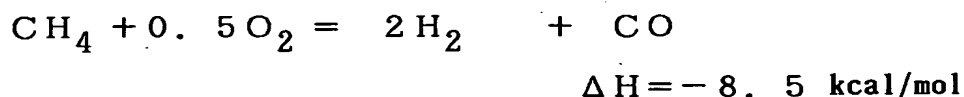
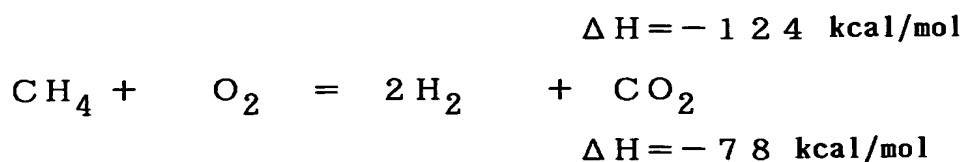
以下に本発明の実施の形態を説明する。

本発明におけるオートサーマルリフォーミングとは、炭化水素、アルコールやエーテル類等の有機化合物を酸素およびスチームのリフォーミングガスを用い、水素または合成ガスを製造する反応のことを言う。酸素およびスチームは反応帯域に原料有機化合物（通常はメタン、LPG、ナフサ等）と同時に導入してもよいし、別々にあるいは一部ずつ導入してもよい。模式的には次のような酸素による酸化反応（発熱反応）と、スチームによるリフォーミング反応（吸熱反応）が組合わさり、全体としてあまり大きな吸熱または発熱反応とならない反応である。

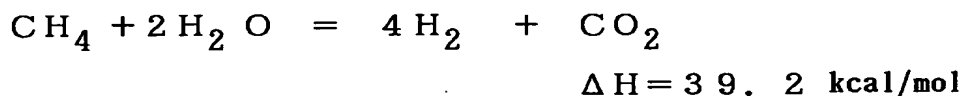
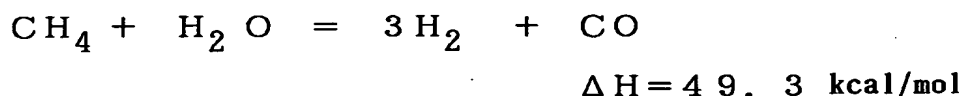
【0019】

〔酸素によるメタンの酸化〕





〔スチームによるメタンの改質〕



(CHEMTEC DEC. 1995 P43より)

これらと並行して、メタンと CO_2 の反応、 CO とスチームの反応等が起こり、水素、 CO 、スチーム、 CO_2 、メタンが熱力学的に平衡状態の合成ガスが生成する場合が多い。

【0020】

工業的な方法としては、通常は、熱バランスが取れる程度の酸素を含むスチームをリフォーミングガスとする炭化水素のオートサーマルリフォーミングが適している。水素を製造する場合は、比較的高温でスチームを過剰にして反応させることが化学平衡的に有利である。一方、合成ガスを製造する場合は、生成する合成ガスの目標組成に合わせて酸素の導入量を変えたり、炭酸ガスをリフォーミングガスの一部として使用して平衡をずらす方法がある。

【0021】

最もわかり易い例の一つとして炭化水素がメタンである場合で説明すると、それぞれの反応は以下ようになる。すなわち、スチームリフォーミング反応は合成ガス中の水素と一酸化炭素の比は3対1となる。炭酸ガスによる改質の場合は生成した合成ガス中の水素と一酸化炭素の比は1対1となる。

水素を製造する場合は一酸化炭素の比は小さいほうがよいが、生成ガス中の一酸化炭素をスチームにより水素と炭酸ガスに転換（水性ガス反応）してやれば容易に水素リッチのガスとなる。このガスは炭酸ガスを除去して高純度水素として

使用できる。また、燃料電池用のガスとしても好適に使用することができる。とくに、最近では炭酸ガスを除去しなくてもよいシステムの開発も進んでいる。

【0022】

一方、メタノール製造や合成軽油、合成ガソリン製造（フィッシャートロブシュ反応による）を行う場合は化学量論的に必要な水素と一酸化炭素の比はおよそ2対1である。それゆえ、合成ガスを製造する場合には、従来行われていたスチームによる炭化水素改質にかわり、オートサーマルリフォーミングによる炭化水素改質を選択し、水素と一酸化炭素の比はおよそ2対1に合わせることが望ましい。

【0023】

本発明を含むオートサーマルリフォーミングでは、リフォーミング反応時の熱バランスを酸素供給量で調整できるため、反応開始時に触媒を迅速に所要の温度まで上げることが容易であり、反応の停止、開始の頻度の高い燃料電池用の水素製造などに適している。一方では、上記のような比較的一酸化炭素含有量が多く水素含有量の少ない合成ガスを製造することができる。とくに、本発明は、高い転化率で水素または合成ガスを得ることができ、また、触媒上へのコーク蓄積を抑えることができ有用な方法である。

【0024】

本発明の一つの形態（前記課題を解決するための手段の〔1〕に対応）としてのジルコニア担体は、単体のジルコニア（化学式 ZrO_2 ）またはマグネシアのような安定化成分を含む安定化ジルコニア、あるいは単に他の成分を含むジルコニア担体または安定化ジルコニア担体でもよい。安定化ジルコニアとしては、マグネシア、イットリア、セリアなどを含むものが好適である。とくに、マグネシアを含有する安定化ジルコニアは担体の安定性、反応活性やその持続性の面からいっても好適な触媒担体となる。

【0025】

上記の実施形態（前記課題を解決するための手段の〔1〕に対応）の本発明の担持金属としては、ルテニウムが必須である。ルテニウムは周期律表VIII族金属に属し、NiやPdと類似の触媒活性を示すことが多く、これらはすべてスチー

ムによる炭化水素の改質には好適である。しかし、オートサーマルリフォーミングにはルテニウムのみが好適な結果を示す。担体であるジルコニアとルテニウムの組合せが、効果発現の要因のひとつであると考えられる。

【0026】

本発明の別の一つの形態（前記課題を解決するための手段の〔2〕に対応）として、無機酸化物担体にジルコニウムおよびルテニウムを担持したものがある。無機酸化物担体としては、通常の炭化水素の反応等に用いられる触媒用の無機酸化物担体を使用することができる。たとえば、スチームによる炭化水素改質用触媒等に用いられる無機酸化物担体を好適に用いることができる。具体的には、アルミナ、シリカ、チタニア、シリカアルミナ、りん含有アルミナなどが挙げられる。なお、本発明の形態（前記課題を解決するための手段の〔2〕に対応）の無機酸化物担体には、前記説明した形態（前記課題を解決するための手段の〔1〕に対応）の担体（ジルコニア担体およびジルコニア系担体）は含まれない。

【0027】

上記無機酸化物担体のうちでも、アルミナ担体が好適に用いられる。さらに、アルミナ担体のうちでも、 α アルミナ担体または γ アルミナ担体がとくに好適である。 α アルミナ担体は比表面積があまり大きく作れないので、通常触媒担体としては使用されていないが、特開平 10-52639 に示すようにスチームによる炭化水素改質用触媒として高活性を表わす触媒担体となり得る。同様に、本発明におけるオートサーマルリフォーミング用触媒の担体としても望ましく、とくに触媒強度が必要な場合には好適な触媒担体となる。

【0028】

γ アルミナ担体はどのようなものでもよいが、他の触媒用に用いられている、たとえば炭化水素の水素化、改質、分解、異性化等に用いられている γ アルミナ担体と同様のものを使用してもよい。また炭化水素の水蒸気改質用触媒の担体としても γ アルミナ担体が用いられており、これと同様のものも使用することができる。なお、アルミナ担体としては、他の結晶形や非晶質と混在し、完全に α アルミナまたは γ アルミナの結晶のみからできていなくともよい。

【0029】

上記形態（前記課題を解決するための手段の〔2〕に対応）の触媒には、無機酸化物担体にジルコニウムおよびルテニウムが担持されている必要がある。ジルコニウムおよびルテニウムは同時に担持してもよく、別々に担持してもよい。触媒としてジルコニウムおよびルテニウムが担持されていればよいが、一方だけが担持されていても本発明の触媒とはならない。これは、ジルコニウムとルテニウムの相互作用で触媒活性を発現していると考えられるからである。

【0030】

アルミナ等の無機酸化物担体は、通常ジルコニア担体よりも比表面積が大きく、強度があり、製造においても容易なものが多い。さらに、本発明の目的のひとつである、オートサーマルリフォーミング反応に対する活性は本質的にはジルコニウムとルテニウムの相互関係によっているのでジルコニア担体、ルテニウム担持触媒でも、無機酸化物担体、ジルコニウム、ルテニウム担持触媒でも同様の効果を発揮できる。なお、本発明における担持金属は通常焼成により製造されたときには、酸化物として担体に担持されているが、通常はオートサーマルリフォーミング反応を行う前に、触媒の還元操作を行ってから使用するとよい。

【0031】

さらに、好ましい本発明の形態として、上記触媒（前記課題を解決するための手段の〔1〕および〔2〕に対応する触媒）中にコバルト、またはコバルトおよびマグネシウムを含有するものがある。コバルトは周期律表のVIII族金属に属し、ルテニウムと同族でありルテニウムの活性向上に寄与しているものと考えられる。また、マグネシウムはジルコニアに添加するとジルコニア結晶の熱安定性等を向上させる働きがある。この効果はジルコニア担体の場合だけでなく、無機酸化物担体にジルコニウムを担持したものに対しても発揮できる。

【0032】

ルテニウムは、本発明においては最重要の要素のひとつであるが、ルテニウム含有量には好適な範囲がある。ルテニウム含有量が少なすぎる、とくに0.05重量%より少ないと、オートサーマルリフォーミング反応を十分進めることができなくなる。また、ルテニウム含有量が多すぎる場合、とくに20重量%を超える場合には、担体表面でのルテニウムの凝集が多くなり、活性点は増加しなくな

る。ときには、比表面積が小さくなり有効な活性点は減少してしまうこともある。あるいは強度、耐摩耗性など実用触媒としての機能を失ってしなうこともある。触媒中のルテニウム含有量は0.05～20重量%の範囲、好ましくは0.05～3重量%の範囲、さらに好ましくは0.1～2重量%の範囲であることが望ましい。

【0033】

本発明の好ましい形態として、触媒中へのコバルトの添加がある。通常はルテニウム等と同じように担持するのであるが、コバルトはルテニウムの活性向上の効果を担っているのでルテニウムの含有量との関係で添加されていることが必要である。コバルトの含有量は、コバルト／ルテニウムの原子比で表わすと、0.01～30の範囲、好ましくは0.1～30の範囲、さらに好ましくは0.1～10の範囲であることが望ましい。コバルト／ルテニウムの原子比が小さすぎると、とくに0.01より小さいとルテニウムの活性向上効果が十分に発揮できない。また、コバルト／ルテニウムの原子比が大きすぎると、とくに30より大きいとルテニウム自体の活性が十分発揮できなくなってしまうことがある。

【0034】

さらに、コバルトに加えてマグネシウムの添加が望ましい。マグネシウムはジルコニアまたはジルコニウムの安定化に寄与していると考えられるが、その含有量は多すぎても少なすぎても効果が十分に発揮できない。マグネシウムの含有量は、マグネシア換算で0.5～20重量%の範囲、好ましくは0.5～15重量%の範囲、さらに好ましくは1～15重量%の範囲であることが望ましい。なお、本発明におけるマグネシアの含有量はMgOに換算した重量%で表わす。

【0035】

本発明の無機酸化物担体を用いる形態（前記課題を解決するための手段の〔2〕～〔9〕に対応）においては、担持するジルコニウムの含有量を特定することが好ましい。ジルコニウムが少なすぎれば、とくに0.05重量%より少ないと、ジルコニウム、ルテニウム触媒としての活性が十分には発揮できなくなる。また、ジルコニウムが多すぎると、とくに20重量%超えると、触媒強度、比表面積などに影響し実用性に問題が生ずることがある。ジルコニウムの含有量は、Z

rO_2 に換算して 0.05~20 重量% の範囲、好ましくは 0.5~15 重量% の範囲、さらに好ましくは 1~15 重量% の範囲であることが望ましい。

【0036】

つぎに、本発明の触媒の製造方法の形態について説明する。

まず、本発明のジルコニア担体ルテニウム担持触媒の製造方法（前記課題を解決するための手段の〔10〕に対応する方法）について説明する。

（1）ジルコニア担体の製造

ジルコニアは市販のジルコニアまたは酸化ジルコニウムでもよい。製造する場合は通常は、水溶液中に溶解させたジルコニウム化合物を pH 調製等により水酸化ジルコニウムの沈殿として、水溶液から分離し、これを乾燥、焼成してジルコニアとすればよい。たとえば、4 塩化ジルコニウムのようなハロゲン化ジルコニウムや塩化ジルコニルのようなオキシハロゲン化物、硫酸ジルコニル、硝酸ジルコニウム等の各種のジルコニウムまたはジコニルと酸との塩類が好適に用いられる。あるいは、ジルコニウム酸塩、ジルコニウムアルコキシド、錯塩などが挙げられる。なお、ジルコニアの安定化のためにマグネシウム化合物を水溶液中に添加しておくこともできる。また、水溶液には本発明の目的の担体を得られる範囲で他の物質を加えてもよい。

【0037】

ジルコニウム塩類の溶解性を高めるためには酸類を加え加温することもよい。ジルコニウム化合物が完全に溶解したら、アンモニア水等のアルカリ性物質を加え pH を高めて水酸化ジルコニウムを沈殿させる。これを濾過し、乾燥、焼成すればジルコニア担体を得られる。焼成は大気中で 300℃ 以上好ましくは 400℃ 以上で 1~5 時間加熱すればよい。

【0038】

（2）ルテニウム担持触媒の製造

上記で得られたジルコニア担体にルテニウム、必要に応じてコバルト、マグネシウムあるいはその他の物質を担持させれば触媒ができあがる。担持方法は、ルテニウム化合物を水溶液として必要に応じこれにコバルト、マグネシウム等の化合物を溶解させる。ルテニウム化合物としてはどのようなものでもよいが、たと

えば3塩化ルテニウムのようなハロゲン化ルテニウムがあげられる。この溶液をジルコニア担体に付着させたのち、乾燥、焼成すればジルコニア担体ルテニウム担持触媒がえられる。付着のさせかたはとくに限定されないが、含浸、浸漬、スプレー塗布などが好適である。また、ルテニウム化合物の溶液でなくとも、ルテニウム化合物をスラリー化してジルコニア担体と混練したのち、乾燥、焼成すれば好適なジルコニア担体ルテニウム担持触媒が得られる。担持量については溶液等の濃度、量あるいは付着操作の回数等を適宜調節することで所望のものが得られる。焼成は通常は、300℃～700℃の範囲、好ましくは400℃～600℃の範囲で1時間～5時間大気中で処理すればよい。

【0039】

つぎに、本発明の無機酸化物担体ジルコニウム、ルテニウム担持触媒の製造方法（前記課題を解決するための手段の〔11〕に対応する方法）について説明する。その代表的な形態として、アルミナ担体ジルコニウム、ルテニウム担持触媒の製造方法について説明する。

（1）アルミナ担体の製造

アルミナ担体は市販の α アルミナまたは γ アルミナでもよい。 α アルミナ担体を製造する場合は通常は、市販の原料アルミナ粉末を成形、焼結して得られる。 α アルミナ担体の場合は多孔質にすることが触媒として好適である。それゆえ、原料 α アルミナ粉末の平均粒子径を0.01～100 μm の範囲、好ましくは0.05～50 μm の範囲、さらに好ましくは0.05～30 μm の範囲にすることが望ましい。また、成形、焼結、多孔質化を助けるため、原料 α アルミナ粉末に添加物を添加してもよい。添加物としては、澱粉、ワックス、ポリエチレングリコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、グリセリンなどがある。また、カオリン、ベントナイトなどの粘土鉱物や水ガラスなどが好適である。焼成は、 α アルミナが形成される温度にする必要がある。通常は、1,000℃～1,400℃で焼成することで達成できる。なお、原料アルミナ粉末が α アルミナであれば、触媒として形状を保てるように成形してから焼結すればよい。

【0040】

γ アルミナ担体を製造する場合は、通常アルミン酸ナトリウム水溶液のようなアルミン酸塩溶液と硫酸アルミニウム水溶液のような酸アルミニウム塩溶液を混合し、pH調製することにより水酸化アルミニウムを沈殿させる。この際、無機酸や有機酸を添加してpHを調整すると好適に水酸化アルミニウムを沈殿させることができる。この沈殿を濾過し、洗浄水およびアンモニア水等で洗浄し所望の水酸化アルミニウムのスラリーが得られる。このスラリーを成形、乾燥、焼成すれば γ アルミナ担体を得られる。成形にはとくに制限はないが、通常は押出成形が用いられる。また、焼成は γ アルミナが形成する温度であればよく、また γ アルミナが消滅してしまう高温に長時間曝さない程度であればよい。通常は、300℃～1000℃の範囲、好ましくは400℃～600℃の範囲で1時間～5時間大気中で処理すればよい。

【0041】

(2) ジルコニウム、ルテニウム担持アルミナ担体触媒の製造

ジルコニウムおよびルテニウムをアルミナ担体に担持させるには、ジルコニウムを含む溶液およびルテニウムを含む溶液をそれぞれ単独で、または両者を含む溶液を、上記で得られたアルミナ担体に付着させればよい。このジルコニウムおよびルテニウムの付着したアルミナ担体を乾燥、焼成すればジルコニウム、ルテニウム担持アルミナ担体触媒が得られる。

【0042】

ジルコニウムを含む溶液には、水等の溶媒に可溶性のジルコニウム化合物を溶解したものでよい。たとえば、4塩化ジルコニウムのようなハロゲン化ジルコニウム、またはその部分加水分解物、塩化ジルコニル等のオキシハロゲン化物、硫酸ジルコニル、硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニルなどの酸素酸塩類、酢酸ジルコニウム、酢酸ジルコニルなどの有機酸塩類などの水溶液を用いることができる。ジルコニウムを溶解させる場合、溶液に酸等を加えてpHを3以下、好ましくは1.5以下とすることが望ましい。これは、ジルコニウム化合物の加水分解によるゾル化やゲル化を防ぐためである。

【0043】

ルテニウムを含む溶液には、ジルコニウムを含む溶液と同様に水等の溶媒に可

溶性のルテニウム化合物を溶解したものでよい。たとえば、3塩化ルテニウムのようなハロゲン化ルテニウム、またはヘキサアミルルテニウム酸塩化物等のアミン錯塩、4酸化ルテニウムなどの水溶液を用いることができる。また、酸化ルテニウムや水酸化ルテニウムのように溶解度の低い化合物でも、酸を共存させることによりpHを調整して溶解させればよい。

【0044】

ジルコニウムとルテニウムを同一溶液に溶解して担体に付着させる場合は、溶液に酸等を加えてpHを3以下、好ましくは1.5以下とすることが望ましい。これは、ジルコニウム化合物の加水分解によるゾル化やゲル化を防ぎ、ジルコニウム化合物とルテニウム化合物とがお互いに反応し錯体様の化合物を作り易くするためである。この錯体様化合物は担体上に付着して、焼成されたのちに触媒活性を示す要因と考えられるジルコニア、ルテニウムの担持状態を好適なものとしている。

【0045】

コバルト成分やマグネシウム成分などはそれぞれ単独で担体に付着させてもよいが、通常はジルコニウム、ルテニウム溶液に同時にコバルト化合物、マグネシウム化合物を溶解させて同時に付着させることが便利である。コバルト化合物、マグネシウム化合物はそれぞれ溶液、通常は水溶液に溶解する化合物であり、焼成したのちには酸化物となる化合物であればよい。たとえば、硝酸第一コバルト、塩基性硝酸コバルト、2塩化コバルトや硝酸マグネシウム、塩化マグネシウムなどがあげられる。

【0046】

乾燥は、通常の乾燥方法たとえば大気中放置、または5.0℃～150℃で空気中または窒素ガス気流中などで実施する方法がある。焼成は、触媒上の担持金属が酸化物の状態になる条件で行う。また、担持金属が変化して活性を示さない化合物になったり、担体の結晶構造が破壊、変化してしまうような高温に長時間曝さない程度で実施する必要がある。通常用いられる焼成条件としては、300℃～1000℃の範囲、好ましくは400℃～600℃の範囲で1時間～5時間、大気中または空気気流中で加熱処理すればよい。

【0047】

本発明のオートサーマルリフォーミングは、通常の炭化水素の水蒸気改質方法や通常の炭酸ガスによる炭化水素の改質方法と同様に実施することができる。以下に、本発明の代表的なオートサーマルリフォーミングの態様について説明する。

(1) 原料

この反応に用いられる原料は有機化合物であればとくに制限はないが、炭化水素類が好適に使用できる。たとえば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素、エチレン、プロピレン、ブテン等の不飽和脂肪族炭化水素、あるいは、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素を用いることができる。また、メタノール、エタノールのようなアルコール類やジメチルエーテルのようなエーテル類も有効である。これらの含酸素化合物を原料とする場合は反応温度が低く出来、触媒寿命、熱回収等の面で有利な場合がある。

【0048】

また、これらの混合物も有効に使用することができる。たとえば、メタン、を主成分としエタン、プロパンなどを含む天然ガスやLPG、ナフサ、灯油、軽油などは工業的に現実的な原料である。さらに、酸素、スチーム、炭酸ガスをリフォーミングガスとして使用し、炭化水素を改質するので、これらのガスを含む炭化水素は当然原料として使用できる。天然ガス中には炭酸ガス、水蒸気、酸素、窒素ガスや他の不純物ガス等が混在しているが、これらは分離、除去することなく原料炭化水素として使用してもよい。また、下記するように原料炭化水素は脱硫して使用することが多いが、そのときに未反応で残った水素が原料中に存在しても差し支えない。

【0049】

しかし、原料炭化水素中の硫化水素やメルカプタンなどの硫黄化合物は触媒の被毒作用があり、これらが多いと触媒を長時間使用するには好ましくはない。原料炭化水素中の硫黄分としては、50重量ppm以下、好ましくは1重量ppm以下、さらに好ましくは100重量ppb以下であることが望ましい。また、反

応生成物としての水素ガスまたは合成ガスの純度を高めるためには、原料炭化水素中の不純物は炭酸ガス、水蒸気、一酸化炭素ガス、水素および酸素などC、H、Oの元素のみからできているものであることが望ましい。それ以外のもの、たとえば窒素、アンモニア、ヘリウムなどは少ない方が望ましい。ただし、アンモニア製造原料としての水素製造や、燃料電池用水素製造の場合には窒素ガスはとくに除去する必要はない。

【0050】

本発明におけるオートサーマルリフォーミングでは、メタン、液化石油ガス（LPG）、ナフサ、灯油または軽油を原料とする場合に特に好適である。現状ではこれらの比較的分子量の大きい炭化水素のオートサーマルリフォーミングに使用されている触媒はニッケル系が多く、これらは前述したようにコークの蓄積が起こりやすく長期間使用しにくい欠点がある。しかし、本発明の触媒は、とくにコーク蓄積が少なく上記炭化水素類を原料としても好適に水素または合成ガスを製造できる。ただし、硫黄含有量の多い炭化水素類は原料としては好ましくない。それ故、重油のような硫黄分の多い原料は好ましい原料とは言えない。原料中の硫黄分が多い場合は、オートサーマルリフォーミング反応の前に脱硫操作を行い前述の濃度まで硫黄分を除去してやればよい。また、含酸素化合物も本発明の原料として適しているが、メタノール、エタノールおよびジメチルエーテルが特に好適な原料として使用できる。

【0051】

(2) リフォーミングガス

リフォーミングガスとは、原料と反応して水素または合成ガスを生成するガス、すなわち酸素、スチームあるいは炭酸ガスをいう。炭化水素とスチーム、酸素あるいは炭酸ガスの供給量の割合は反応システムの熱バランス、生成合成ガスの所望の組成比、目標とする反応率等を勘案し適宜選択すればよい。しかし、現実的には原料を完全に改質することが好ましく、そのためには化学量論比より過剰のリフォーミングガスを導入することが望ましい。とくに、スチームは過剰に供給する場合がおおい。

【0052】

通常、反応系に導入するスチームと原料の比、スチーム／カーボン比（水分子の数／原料（（1）で説明した原料で不純物やリフォーミングガスの炭酸ガス等は含まない。以下同じ）中のカーボン原子の数の比率）が0.1～10、好ましくは0.4～4であることが望ましい。これが上記範囲より小さすぎると触媒上にコークが蓄積し易く、また、水素の多い合成ガスは製造できない。スチーム／カーボン比が上記範囲より大きいと改質反応は十分進むが、過剰の未反応スチームが生成ガス中に残り、無駄となる。

【0053】

同様に、反応系に導入する酸素と原料の比、酸素／カーボン比（酸素分子の数／原料中のカーボン原子の数の比率）は0.1～1、好ましくは0.2～0.8であることが望ましい。これが上記範囲より小さいと発熱反応が少なく、外部から多量の熱を供給せねばならず、スチームリフォーミング反応と変わらないものとなる。酸素／カーボン比が上記範囲より大きいと改質反応は十分進むが、過剰の発熱があり熱バランス的に無駄となる場合が多い。また、完全酸化が進み、対原料の水素得率または合成ガス得率が下がってしまう。

【0054】

また、炭酸ガスをリフォーミングガスに混合する場合は、炭酸ガス／カーボン比（炭酸ガス分子の数／原料中のカーボン原子の数の比率）は0.1～5、好ましくは0.1～3であることが望ましい。炭酸ガスの導入は酸素の導入量が少ない場合でもCOガスの多い合成ガスの製造に好適である。熱バランス的に酸素の導入量を制限したい時に特に有効となる。しかし、炭酸ガス／カーボン比が上記範囲より大きいと、触媒上にコークが蓄積し易く、また、水素の多い合成ガスは製造できない。水素製造を目的とする場合は炭酸ガスは含まれていない方がよいが、含まれていても本発明は実施できる。炭酸ガスを事前に除去するより経済的に有利な場合は、炭酸ガスを含んだままオートサーマルリフォーミング反応を進めればよい。

【0055】

酸素は純粋の酸素でもよいが、水蒸気、一酸化炭素および炭酸ガスなどを含んでいてもよい。また、窒素等のオートサーマルリフォーミングには不活性なガス

をふくんでいても良い。現実的には、純粹の酸素の替わりに空気を用いてオートサーマルリフォーミングを行い、燃料電池用、アンモニア製造用、フィシャートロプシュ反応用あるいはメタノール合成用の原料ガスなどに使用することもできる。

【0056】

(3) 反応形式および水素または合成ガス製造プロセス

反応形式は、とくに制限はなく、固定床式、移動床式、流動床式などがあるが、通常は、固定床式反応器が用いられる。

図1に固定床式反応器を用いた天然ガスのオートサーマルリフォーミングのプロセスの例を示す。ナフサ、LPG等でも同様のプロセスでよい。天然ガスは、まず脱硫部10で脱硫され、硫黄分を除去される。この脱硫部10では通常水素化脱硫および硫化水素の洗浄除去を行うが、触媒層下層に酸化亜鉛のような硫化水素を吸着する触媒を充填しておき、硫化水素を洗浄除去しないでもよい方法もある。つぎに脱硫天然ガス6（水素を分離していない場合が多い）はスチームおよび酸素と混合し混合ガス7（必要に応じ炭酸ガスを加えてもよい）、オートサーマルリフォーミング反応部11に導入される。ここで、天然ガスの部分酸化、改質等のオートサーマルリフォーミング反応が起こり粗合成ガス8が得られる。この粗合成ガス8から炭酸ガス分離部16、および過剰水素分離部17にて処理され、所望の水素／一酸化炭素の比を持つ合成ガスを得る。分離された炭酸ガス4の一部はオートサーマルリフォーミング反応部11に再度導入され使用することができる。水素5は原料天然ガスの脱硫用に使用してもよい。また、酸素、スチーム、炭酸ガスの量を調整することにより、炭酸ガス分離部16および水素分離部17を省略することもできる。

【0057】

オートサーマルリフォーミング反応部11の形態としては、図2から図5に示すようなものが好適に用いられる。図2は反応器前段12は無触媒で反応させ、部分酸化を主体とした反応で流体の温度を上げ、触媒反応に適した温度にして後段部13で本発明の触媒を用いてオートサーマルリフォーミング反応を完結させる。この場合前段の反応部12と後段の反応部13の熱のバランスをとれるよう

、リフォーミングガス導入方法や反応器 11 を工夫することが望ましい。

【0058】

図 3 はスチーム導入量が比較的多い場合の例で、前段部 14 にまず混合ガス 7 を導入し酸化反応主体の反応を酸化触媒、例えば白金パラジウム触媒を用いて進め、反応物の温度を上げ、後段部 15 では本発明の触媒を用いてさらにスチームを導入してスチームリフォーミング反応主体のオートサーマルリフォーミング反応を進める。図 4 も同様であるが前段部 14 でとくに酸化触媒を用いず、本発明の触媒を用いた例である。

【0059】

図 5 は通常のオートサーマルリフォーミング反応用の混合ガス 7 は反応器上部から導入するが、酸素 2 の一部は分割して触媒層の 1 以上の部分に導入する方法である。オートサーマルリフォーミング反応においては、酸素による酸化反応が先に進み、スチームによるリフォーミング反応が遅れる傾向にある。このため、触媒層の上流部で酸化反応による発熱が起こり、下流部ではスチームリフォーミング反応による吸熱が激しくなることがある。このような場合は酸素を触媒層の各部に分散して導入することにより、発熱と吸熱のバランスを取り全体としてのオートサーマルリフォーミング反応を好適に行わせることができる。

【0060】

なお、上記のようにスチームや酸素を分割して導入する場合の導入スチーム量等は反応部入口の混合ガス中の量のみではなく、反応器へ導入した全スチーム量等をいうものである。

(4) 反応条件

本発明の触媒は反応開始前に、還元処理をしておくことが望ましい。還元処理は 400℃～900℃で水素気流中 1～10 時間処理すればよい。通常は触媒を反応温度まで昇温している間に水素または水素を含むガスを触媒層中に流通させて実施する。

【0061】

オートサーマルリフォーミング反応の反応温度は、酸素とスチームのみで反応させる場合は 200℃～1,200℃の範囲、好ましくは 400℃～1,100

℃の範囲、さらに好ましくは400℃～900℃の範囲が望ましい。アルコール類、エーテル類を原料とする場合は比較的低温でよいが、炭化水素を原料とする場合は500℃～900℃の範囲が望ましい。さらに、炭酸ガスを加えて反応させる場合の反応温度は200℃～1,300℃の範囲、好ましくは400℃～1,200℃の範囲、さらに好ましくは600℃～1,100℃の範囲が望ましい。上記範囲のなかでも、アルコール類、エーテル類を原料とする場合は比較的低温でよいが、炭化水素を原料とする場合は比較的高温が望ましい。

【0062】

反応圧力は、とくに限定されない。通常は合成ガスの用途に応じて設定すればよい。合成ガソリン、合成軽油やメタノール合成に使用する場合は高圧が望ましい。(20kg/cm²G～100kg/cm²G程度)。また、高純度水素(純度97%)の製造には20kg/cm²G程度が適当である。しかし、反応圧力が高いと化学平衡的にはメタンが多くなること、およびコーク析出が多くなることなどから、適当な圧力が現実的である。さらに、燃料電池や燃料ガス原料とするときは、0kg/cm²G～10kg/cm²Gの範囲が好ましい。通常実施する反応圧力は、0kg/cm²G～100kg/cm²Gの範囲、好ましくは0kg/cm²G～50kg/cm²Gの範囲、さらに好ましくは0kg/cm²G～30kg/cm²Gの範囲が望ましい。

【0063】

固定床流通式反応でガス状原料をオートサーマルリフォーミング反応させる場合の流通原料(原料+リフォーミングガス)の空間速度(GHSV)は、1,000h⁻¹～100,000h⁻¹の範囲、好ましくは1,000h⁻¹～50,000h⁻¹の範囲、さらに好ましくは1,500h⁻¹～40,000h⁻¹の範囲が望ましい。なお、炭酸ガスを含む混合ガスを原料とするときは、炭酸ガスも流通原料として計算する。しかし、窒素、ヘリウムなどオートサーマルリフォーミング反応に直接関与しないガスは、流通原料とは考えない。

【0064】

液状原料は通常、質量空間速度(WHSV)で原料供給量を特定するが多いが、質量空間速度で言えば0.05～100h⁻¹、好ましくは0.1～10と

することが望ましい。なお、上記質量空間速度で特定した数値は原料のみ（リフォーミングガスを含まない）の供給量である。

【0065】

【実施例】

以下、実施例によって本発明をさらに詳しく説明する。なお、実施例により本発明がなんら限定されるものではない。

〔実施例 1〕

（1）触媒調製

水酸化ジルコニウム 200 g を 500℃ で 1 時間焼成し、ジルコニア担体 I を得た。この担体 I を塩化ルテニウム水溶液に浸漬させたのち、80℃ に加熱しながら 1 時間攪拌し水分を蒸発させた。さらに、120℃ で 6 時間乾燥させた。その後、得られた乾燥物を 500℃ で 1 時間焼成した。これを 16～32 メッシュに粒径を整え触媒 I とした。触媒 I のルテニウム含有量は 0.5 重量% であった。触媒 I の組成を表 1 に示す。

【0066】

（2）水素の製造

固定床流通式反応器に触媒 I を充填し、脱硫ナフサ、スチーム、酸素の混合ガスを原料ガスとして、水素製造のためのオートサーマルリフォーミング反応を行った。使用した脱硫ナフサの組成を表 4 に、反応条件を表 5 に、反応結果を表 6 に示す。

【0067】

〔実施例 2〕

担体 I を塩化ルテニウム水溶液の代わりに、塩化ルテニウム、硝酸コバルト水溶液に浸漬させた以外は実施例 1 と同じ操作により、触媒 II を調製し、実施例 1 と同様の反応条件でオートサーマルリフォーミング反応を行った。触媒 II の組成を表 1 に、反応結果を表 6 に示す。

【0068】

〔実施例 3〕

担体 I を塩化ルテニウム水溶液の代わりに、塩化ルテニウム、硝酸コバルト、

硝酸マグネシウム水溶液に浸漬させた以外は実施例 1 と同じ操作により、触媒 I I I を調製し、実施例 1 と同様の反応条件でオートサーマルリフォーミング反応を行った。触媒 I I I の組成を表 1 に、反応結果を表 6 に示す。

【0069】

〔実施例 4〕

(1) 触媒調製

α アルミナ粉末に水 20 重量%を加えニーダーで混合した後、圧縮成形し直径 5 mm、長さ 5 mm の円柱状成形炭を得た。これを、 $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ の燃焼炉排ガスで乾燥した後、 1280°C で 26 時間焼成し、アルミナ担体 I V を得た。

【0070】

ジルコニウムのオキシ塩化物 ($\text{ZrO}(\text{OH})\text{Cl}$) の水溶液 (ZrO_2 に換算して 2.5 g) に 3 塩化ルテニウム ($\text{RuCl}_3 / n\text{H}_2\text{O} : \text{Ru} 38\% \text{ 含有}$) 0.66 g、および硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2.47 g を溶解するまで 1 時間以上攪拌した。溶液の総量は 10 cc となりこれを含浸液とした。この含浸液を、上記担体 I V 50 g にポアフィリング法により含浸させた。これを 120°C 、5 時間乾燥した。さらに、 500°C で 2 時間焼成したのち、16~32 メッシュに粒径を調整し、触媒 I V とした。触媒 I V の組成、物性を表 2 に示す。

【0071】

(2) 水素の製造

触媒 I V を用いて、実施例 1 と同様のオートサーマルリフォーミング反応を行った。触媒 I V による反応結果を表 6 に示す。

〔実施例 5〕

担体 I V を実施例 4 の含浸液の替わりに、ジルコニウムのオキシ塩化物 ($\text{ZrO}(\text{OH})\text{Cl}$) の水溶液 (ZrO_2 に換算して 2.5 g) に 3 塩化ルテニウム ($\text{RuCl}_3 / n\text{H}_2\text{O} : \text{Ru} 38\% \text{ 含有}$) 0.66 g、硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2.47 g、および硝酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 6.36 g を用いて、実施例 4 と同じようにして、10 cc の含浸液

を調製した。含浸以降は実施例 4 と同様の操作により、触媒 V を調製した。実施例 1 と同様の反応条件でオートサーマルリフォーミング反応を行った。触媒 V の組成、物性を表 2 に、反応結果を表 6 に示す。

【0072】

〔実施例 6〕

(1) 合成ガスの製造

実施例 5 で得られた触媒 V を用い、水素／一酸化炭素の比が 2／1 である合成ガスの製造を行った。原料としてメタンを用い、酸素、スチームおよび炭酸ガスの混合ガスによりオートサーマルリフォーミング反応を行った。反応条件を表 5 に、反応結果を表 6 に示す。

【0073】

〔実施例 7〕

実施例 4 の担体 I V のかわりに、市販の γ アルミナ担体 V I I を用い、含浸液を 30 c c となるよう添加水を調整した以外は実施例 4 と同様の操作で金属担持、乾燥、焼成を行い、触媒 V I I を得た。触媒 V I I の組成を表 2 に示す。

〔実施例 8〕

実施例 5 の担体 V のかわりに、市販の γ アルミナ担体 V I I を用い、含浸液を 30 c c となるよう添加水を調整した以外は実施例 5 と同様の操作で金属担持、乾燥、焼成を行い、触媒 V I I I を得た。触媒 V I I I の組成を表 3 に示す。

【0074】

〔比較例 1〕

実施例 4 において用いた含浸液の替わりに、硝酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 5.0 g を水に溶かし、10 c c の含浸液を調製し、この含浸液を α アルミナ担体 I V に含浸させた後、実施例 4 と同様の方法で乾燥した。この含浸、乾燥を 5 回繰り返した。これ以外は実施例 4 と同様の操作で触媒 I X を調製した。触媒 I X を用いて、実施例 1 と同様の反応条件でオートサーマルリフォーミング反応を行った。触媒 I X の性状等を表 3 に、反応結果を表 6 に示す。

【0075】

〔比較例 2〕

実施例4において用いた含浸液の替わりに、3塩化ルテニウム ($\text{RuCl}_3 / \text{nH}_2\text{O} : \text{Ru} 38\%$ 含有) 0.66gを水に溶かし、10ccの含浸液を調製し、この含浸液を α アルミナ担体IVに含浸させた以外は実施例4と同様の操作で触媒Xを調製した。触媒Xを用いて、実施例1と同様の反応条件で炭酸ガスによる炭化水素の改質反応を行った。触媒Xの性状等を表3に、反応結果を表6に示す。

【0076】

【表1】

表1 ジルコニア担体触媒の組成

触 媒 種	触媒 I	触媒 II	触媒 III
実 施 例 番 号	実施例 1	実施例 2	実施例 3
担持金属 (重量%)			
ジルコニウム	—	—	—
ルテニウム	0.5	0.5	0.5
コバルト	—	1.0	1.0
マグネシウム*	—	—	2.0
ニッケル	—	—	—

* マグネシウムはMgO換算重量

【0077】

【表 2】

表 2 アルミナ担体触媒の組成、物性

触 媒 種	触媒 I V	触媒 V	触媒 V I I
実 施 例 番 号	実施例 4	実施例 5, 6	実施例 7
担持金属 (重量%)			
ジルコニウム	5. 0	5. 0	5. 0
ルテニウム	0. 5	0. 5	0. 5
コバルト	1. 0	1. 0	1. 0
マグネシウム*	—	2. 0	—
ニッケル	—	—	—
物性			
比表面積 (m ² / g)	13. 5	10. 4	
**細孔容積 (cc / g)	0. 26	0. 26	

* ジルコニウム、マグネシウムは ZrO_2 、 MgO 換算重量

** 金属担持前の担体の細孔容積

【0078】

【表 3】

表 3 アルミナ担体触媒の組成

触 媒 種	触媒 V I I I	触媒 I X	触媒 X
実施例、比較例番号	実施例 8	比較例 1	比較例 2
担持金属 (重量%)			
ジルコニウム*	5. 0	—	—
ルテニウム	0. 5	—	0. 5
コバルト	1. 0	—	—
マグネシウム*	2. 0	—	—
ニッケル	—	1 0	—

* ジルコニウム、マグネシウムは ZrO_2 、 MgO 換算重量

** 金属担持前の担体の細孔容積

【0079】

【表4】

表4 脱硫ナフサの組成

(重量%)

分子中の炭素数	パラフィン	ナフテン	芳香族	合計
5	0.4	0.1	—	0.5
6	12.0	4.3	0.7	17.0
7	34.6	9.6	4.8	49.0
8	13.8	5.2	4.4	23.4
9	7.2	1.8	0.7	9.7
10以上	0.2	0.1	0.1	0.4
計	68.2	21.1	10.7	100.0
硫黄分	測定限界値以下 *			

* 硫黄分の測定限界値は20ppb

【0080】

【表 5】

表 5 オートサーマルリフォーミング反応条件

項 目	実施例 1 他	実施例 6
原料	脱硫ナフサ	メタン
リフォーミングガス		
酸素 / C	0. 4	0. 6
スチーム / C	2. 5	0. 6
炭酸ガス / C		0. 12
反応条件		
温度 (°C)	800	1, 000
圧力 (kg / cm ² G)	1. 0	1. 0
質量空間速度 (h ⁻¹)		
(GHSV) **	4. 0	
(WHSV) ***		17, 000

* リフォーミングガス組成は脱硫ナフサまたはメタン中の炭素原子に対する各ガスの分子の数で表わす。

** 脱硫ナフサ供給量 { (重量 / h⁻¹) / 触媒重量 }。

*** メタンおよびリフォーミングガスの合計の供給量 { (重量 / h⁻¹) / 触媒重量 }。

【表 6】

表 6 オートサーマルリフォーミング反応結果

	触媒名	H C 転化率 % *	炭素蓄積量 **
実施例 1	I	84.0	0.2
実施例 2	II	88.4	0.1
実施例 3	III	96.1	***
実施例 4	IV	91.7	0.1
実施例 5	V	96.5	***
実施例 6	V	99.2	0.1
比較例 1	IX	75.2	1.0
比較例 2	X	77.8	0.7

* H C 転化率 % = $\{1 - (\text{生成物中の炭化水素の炭素原子の数}) / (\text{原料中の炭化水素の炭素原子の数})\} \times 100$

** 炭素蓄積量 = 10 時間反応後の触媒上への炭素蓄積量の相対値
(比較例 1 の炭素蓄積量を 1.0 とする。)

*** 測定限界 (0.1) 以下

【0082】

【発明の効果】

通常のニッケル担持アルミナ担体触媒やルテニウム担持触媒に較べ、本発明の触媒は脱硫ナフサのオートサーマルリフォーミング反応において高い転化率を示す。また、10 時間反応を継続した後においても、本発明の触媒はコーク蓄積の少ないことを示す。さらに、本発明の触媒は炭酸ガスを含むリフォーミングガス

を用いたメタンからの合成ガス製造にも適していることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】オートサーマルリフォーミングプロセスの概念的フロー図

【図 2】オートサーマルリフォーミング反応器部の例 1

【図 3】オートサーマルリフォーミング反応器部の例 2

【図 4】オートサーマルリフォーミング反応器部の例 3

【図 5】オートサーマルリフォーミング反応器部の例 4

【符号の説明】

1 : 原料 (天然ガス)

2 : スチーム

3 : 酸素

4 : 炭酸ガス

5 : 水素

6 : 脱硫天然ガス

7 : 混合ガス

8 : 粗合成ガス

9 : 精製合成ガス

10 : 原料 (天然ガス) 脱硫部

11 : オートサーマルリフォーミング反応部全体

12 : オートサーマルリフォーミング反応部の前段側無触媒反応部

13 : オートサーマルリフォーミング反応部の後段側触媒反応部

14 : オートサーマルリフォーミング反応部の前段側触媒反応部

15 : オートサーマルリフォーミング反応部の後段側触媒反応部

16 : 粗合成ガス中の炭酸ガス分離部

17 : 粗合成ガス中の過剰水素分離部

【書類名】 図面

【図 1】

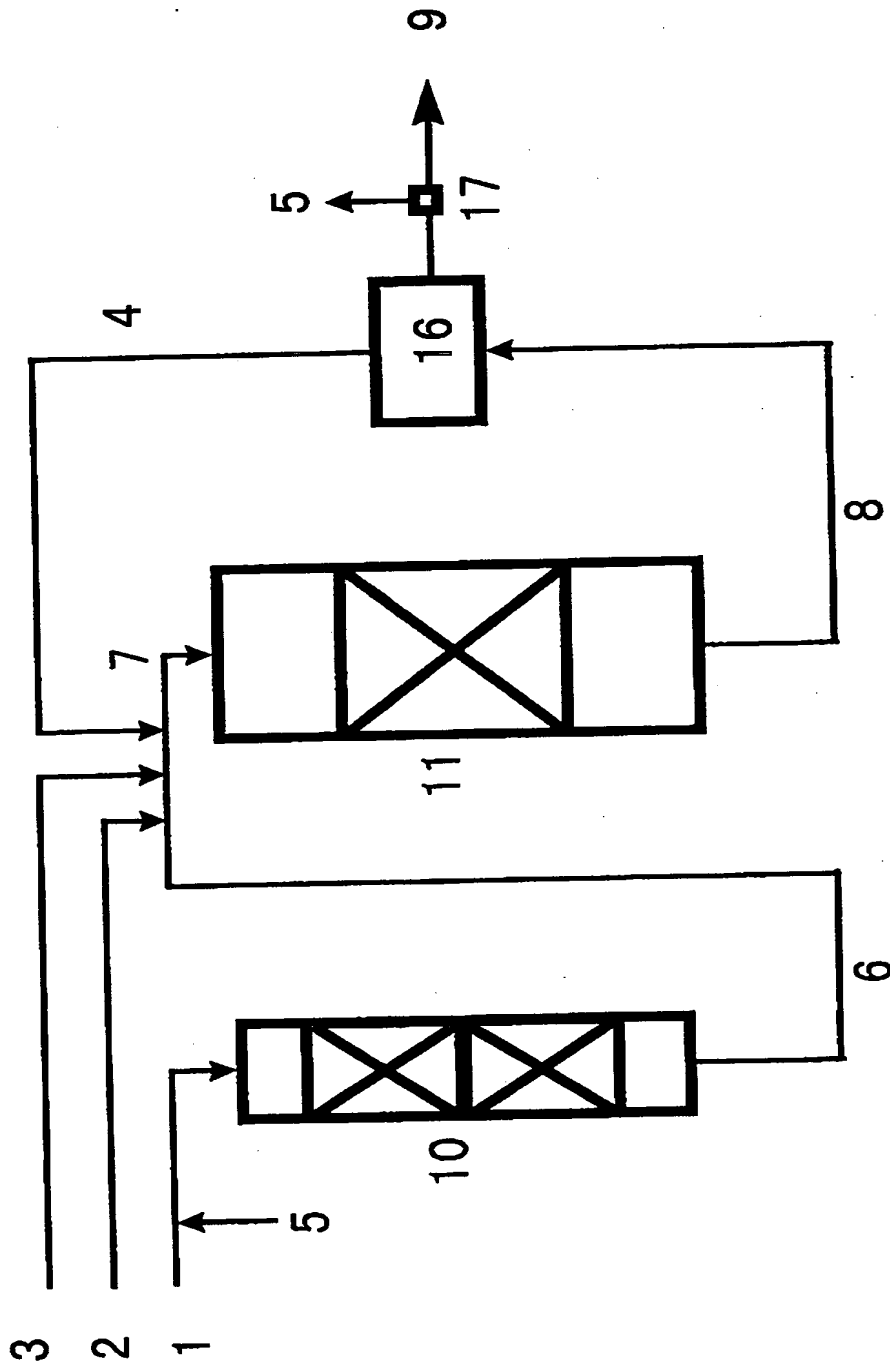


図 1 オートサーマルリフオーミングプロセスフロー

【図 2】

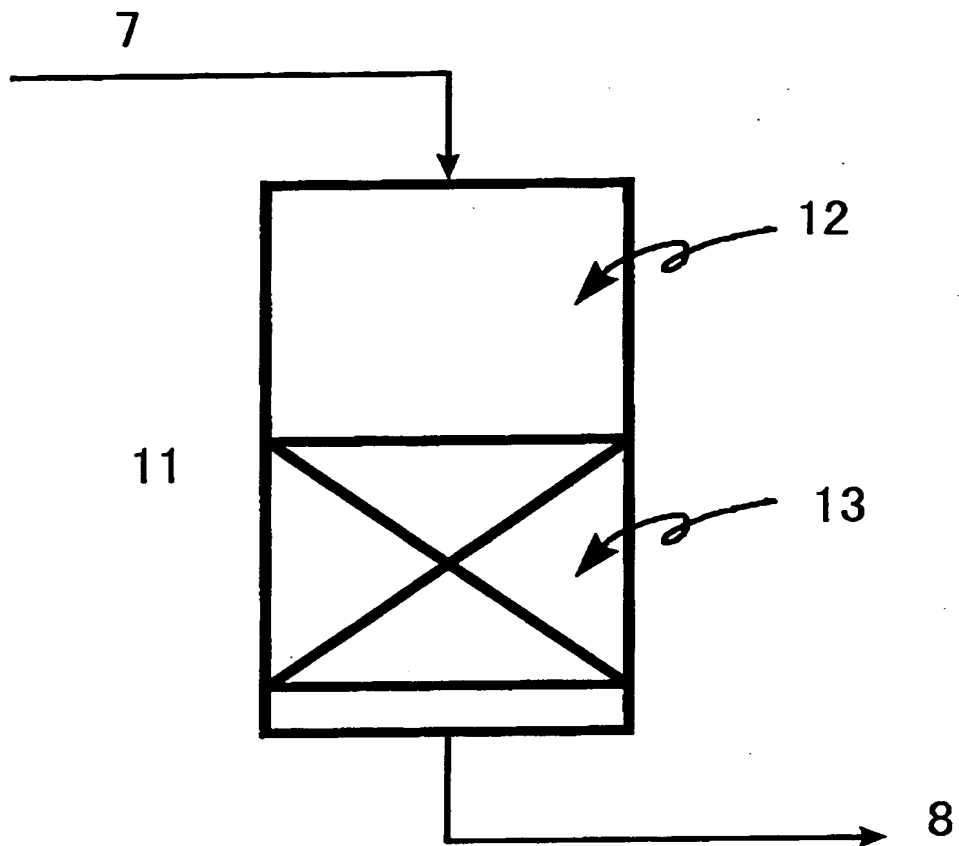


図2 無触媒ゾーン+本触媒ゾーン

【図3】

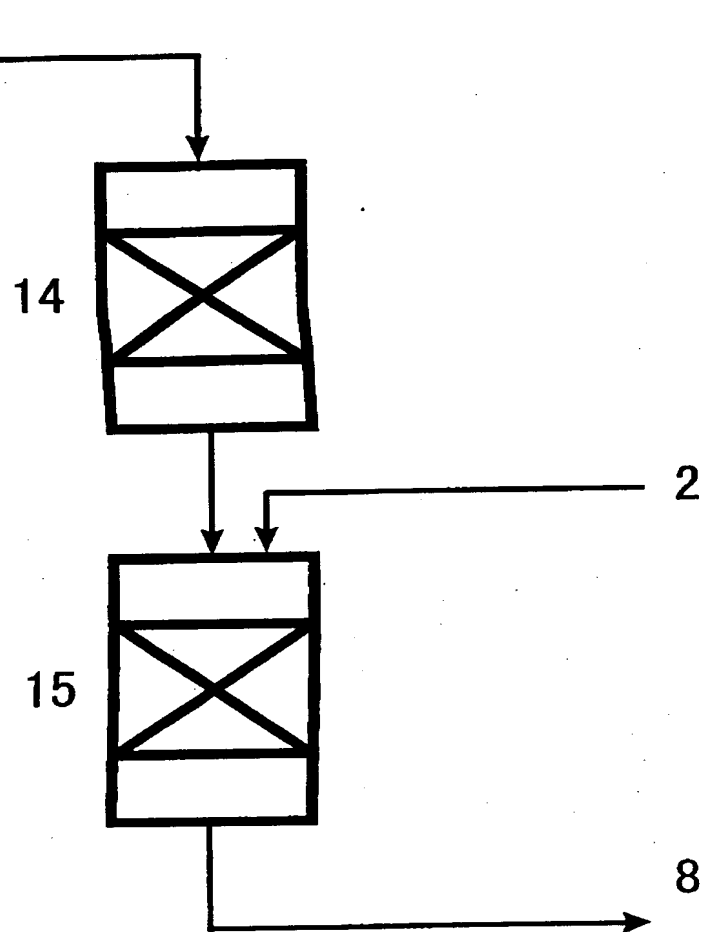


図3 酸化触媒ゾーン＋本触媒ゾーン

【図4】

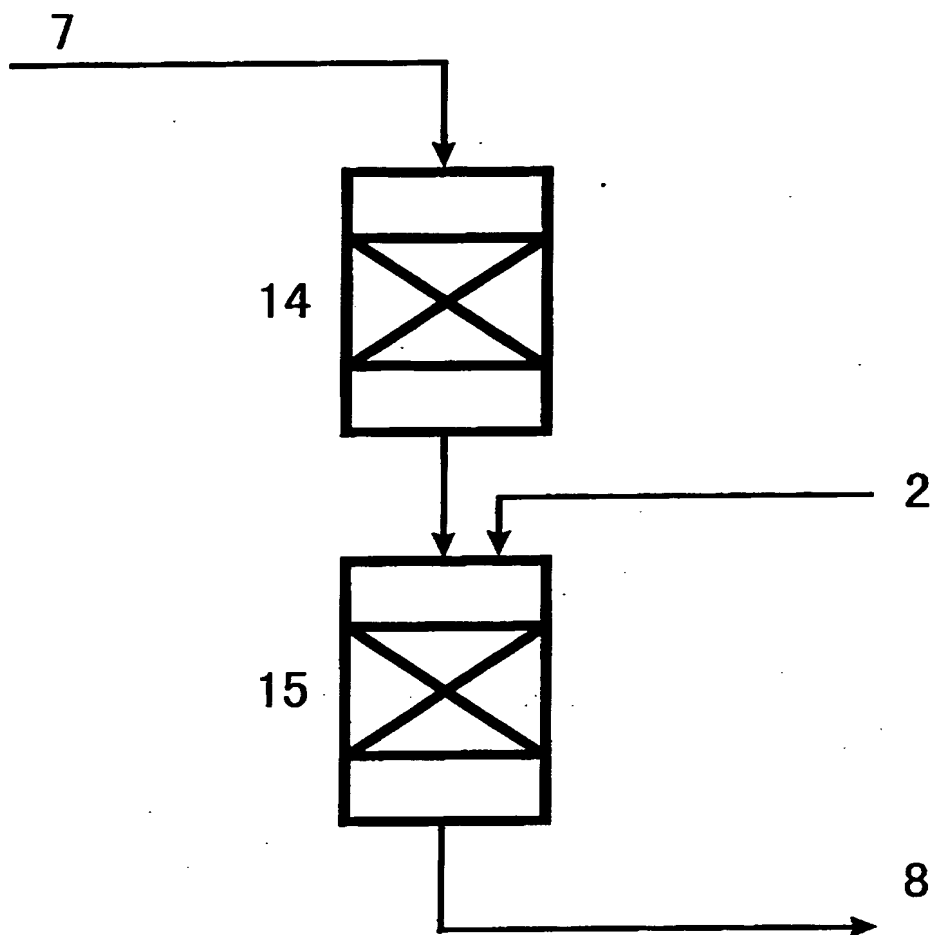


図4 本触媒ゾーン+本触媒ゾーン

【図5】

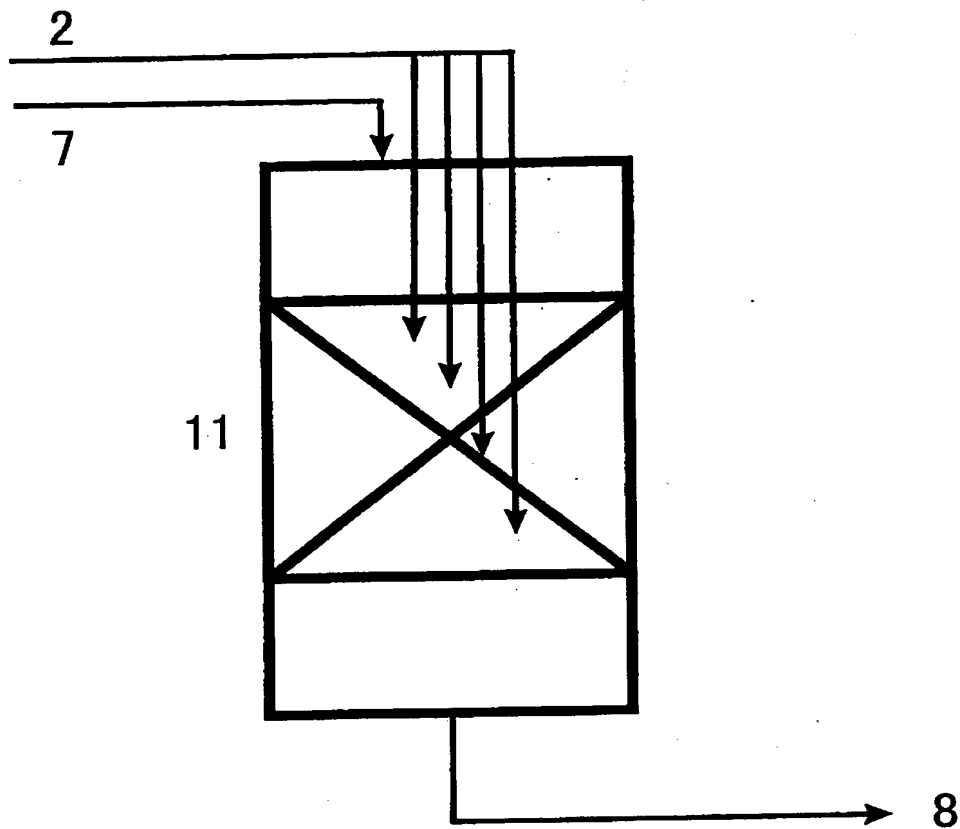


図5 酸素分割導入

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 炭化水素のオートサーマルリフォーミング触媒の提供。

【解決手段】 ルテニウムを担持したジルコニア担体、またはルテニウムおよびジルコニウムを担持した無機酸化物担体からなる、オートサーマルリフォーミング触媒。

特平 10-198288

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000183646

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

【氏名又は名称】

出光興産株式会社

【代理人】

【識別番号】

100081765

【住所又は居所】

千葉県市原市姉崎海岸24番地4号 出光興産株式
会社知的財産センター千葉オフィス内

【氏名又は名称】

東平 正道

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183646]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
氏 名 出光興産株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)